



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00040**

(22) Data de depozit: **25/01/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2020 BOPI nr. **3/2020**

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA DE MEDICINĂ ȘI
FARMACIE "VICTOR BABEȘ" DIN
TIMIȘOARA, PIAȚA EFTIMIE MURGU NR.2
A, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• BORCAN LIVIA CRISTINA,
INTR.CUCULUI, NR.3, SC.A, AP.6,
TIMIȘOARA, TM, RO;

• POPESCU FLORINA GEORGETA,
STR.1DECEMBRIE 1918, NR.90, SC.B,
AP.4, TIMIȘOARA, TM, RO;
• BORCAN FLORIN,
STR. INTRAREA CUCULUI NR.3, SC.A,
AP.6, TIMIȘOARA, TM, RO;
• PĂUNCU ELENA ANA,
STR. VICTOR HUGO, NR.28, TIMIȘOARA,
TM, RO;
• TOMESCU MIRELA CLEOPATRA,
PIAȚA I.I.C.BRĂȚIANU, NR.4, SC.A, AP.5,
TIMIȘOARA, TM, RO;
• DEHELEAN CRISTINA ADRIANA,
STR. CONSTANTIN STERE NR. 8, BL. 19,
AP. 13, ET. 4, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) **PRODUS ABSORBANT PENTRU HIDROGEN SULFURAT,
ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un produs absorbant pentru hidrogen sulfurat, și la un procedeu de obținere a acestuia. Produsul conform invenției este sub formă de spumă poliuretanică flexibilă, cu celule deschise, cu densitatea de maximum 30 Kg/m³, conținând microparticule polieter-uretanică încărcate cu un amestec de oxid de zinc, sare disodică a acidului etilen-diamino-tetra-acetic și oxid feric amorf, în raport molar 1:1:1, 5.

Procedeul conform invenției constă în aceea că amestecul de substanțe active se suspendă în faza apoasă utilizată la sinteza microparticulelor polieter-uretanic, care se purifică și se usucă, fiind înglobate ulterior în componenta hidroxică folosită ca materie primă în sinteza spumei poliuretanic flexibile.

Revendicări: 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI. Cerere de brevet de invenție Nr. <u>a 2019 0040</u> Data depozit <u>25-01-2019</u>

16

DESCRIERE

Titlul invenției: PRODUS ABSORBANT PENTRU HIDROGEN SULFURAT ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA

Invenția se referă la un produs de tip spumă poliuretanică flexibilă, filtrantă, cu utilizare ca echipament individual de protecție în cazul angajaților din băile termale sau de la stațiile de epurare a apelor reziduale și canalizare, precum și alte locuri de muncă în care hidrogenul sulfurat crează probleme de sănătate și poluează mediul, cât și la procedeu de obținere a acestuia.

Hidrogenul sulfurat (sau acidul sulfhidric, H₂S) este un gaz incolor, cu miros caracteristic, solubil în apă, inflamabil, coroziv și foarte toxic, mai greu decât aerul ceea ce conduce la acumularea acestuia în spații cu ventilare deficitară. Acesta se formează în nămolul de epurare al apelor reziduale, în gunoiul de grajd, în procese industriale precum rafinarea petrolului, prelucrarea sfeclei de zahăr, a peștelui sau în asfaltări și prezintă un risc ridicat în cazul mai multor categorii de angajați. Persoanele expuse la concentrații de hidrogen sulfurat de peste 150 ppm își pierd mirosul, iar intoxicațiile survin prin întreruperea respirației celulare mitocondriale datorată inactivării citocrom-oxidazei.

Este cunoscut un procedeu de îndepărtare a hidrogenului sulfurat din amestecuri cu diverse hidrocarburi prin trecerea curentului gazos prin site moleculare pe bază de clinoptilolit, care este un zăcământ de alumino-silicați, ce fac parte din clasa zeoliților (US5164076A). Acest procedeu prezintă câteva dezavantaje și nu poate fi utilizat în protecția personală deoarece: în general clinoptilolitul este contaminat cu mercur, plumb, arseniu și alte metale grele, iar purificarea acestuia este costisitoare; procedeu este eficient doar la temperaturi ridicate, peste 200 °F (~93 °C).

Alte procedee (US9783458B2 și EP2859067A1) descriu metode de îndepărtare a hidrogenului sulfurat și a mercaptanilor din fluide apoase, gaze naturale, țigări sau mixturi asfaltice prin folosirea unor combinații de agenți de curățare formați din săruri metalice de tipul: aspartat sau gluconat de cupru, arginat, ascorbat, aspartat sau metionat de zinc, respectiv glicinat, fumarat sau gluconat de fier pe de o parte și un produs de tip amino-formaldehidă, amestec solubil în solvenți nepolari. Procedeele descrise nu pot fi utilizate în protecția personală deoarece compoziția chimică utilizată este solubilizată în solvenți aromatici industriali (Aromatic 100, Isopar M, kerosen), iar aplicabilitatea lor este astfel limitată la



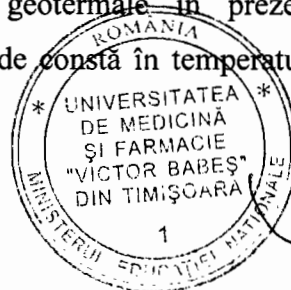
rafinării, asfalt, curenți de ape recuperate sau pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat dintr-un curent de hidrogen după cum indică autorii invențiilor.

Sunt cunoscute metode de îndepărtare a hidrogenului sulfurat din lichide utilizând: (i) soluțiile unor esteri alfa-hidroxi alchilici (de tip bi(hidroximetil)-maleat, bihidroximetil-hexa-2,4-dienoat, hidroximetil-but-2-enoat etc. - **US9638018B2**); (ii) soluție de azotit de sodiu care conduce la formarea de sulf elemental, amoniac și tiosulfat la anumite valori de pH - **US8702994B2** și **US9682878B2**; (iii) soluție apoasă de glioxal 25-45% la pH=8-10 între 10-70 °C - **US5085842A**; (iv) respectiv soluțiile unor compuși organici de tip D-aldoze cu 3-6 atomi de carbon ce conțin la extremități grupări aminice - **US5486605**. Dezavantajele acestor metode constă în aplicabilitatea lor doar asupra unor fluide subterane care conțin hidrogen sulfurat, respectiv în necesitatea barbotării curentului de gaz în soluții apoase impropriei unui echipament individual de protecție (cazul soluției de glioxal).

Este cunoscut un proces chimic de captare și conversie a hidrogenului sulfurat gazos în sulf elemental. Epurarea se bazează pe trecerea curentului gazos printr-o soluție apoasă de NaOH care duce la formarea de Na_2S și NaHS urmat de formarea sulfului pe baza procedurii Claus de desulfurare brevetat în 1883 de chimistul Carl Friedrich Claus; procedeul respectiv prevede într-o primă etapă transformarea H_2S în dioxid de sulf, urmată de reacția dintre aceștia cu formarea sulfului elemental (**US9845539B2** și **US6569398B2**). Procedeurile descrise au următoarele dezavantaje: necesită o creștere a eficienței prin reutilizarea sulfurilor alcaline ce implică o prelucrare electrochimică adițională, respectiv spălarea aerului ce conține hidrogen sulfurat este improprie în protecția personală a angajaților expuși.

Absorbția și conversia hidrogenului sulfurat gazos sunt procese complicate datorită cineticii reacțiilor chimice și a caracterului său inflamabil. **US4121663A** descrie o metodă de scădere a concentrației hidrogenului sulfurat prin pomparea unui gaz ce conține inițial H_2S la o concentrație mai ridicată într-o masă fragmentată de șist bituminos brut, urmat de excluderea amestecurilor gazoase ce conțin hidrogen sulfurat. Similar, **US4086962A** prevede introducerea de oxigen în formațiunile subterane conținând șisturi bituminoase pentru a produce gaz de combustie.

Procedeul Stretford pe care se bazează invenția **US4574076** a fost dezvoltat în anii 1950 de către Tom Nicklin și se referă la reducerea hidrogenului sulfurat prin procese chimice de reducere-oxidare (redox) în soluții alcaline care conțin vanadiu. Tot prin reacții redox este descrisă și transformarea H_2S din izvoare geotermale în prezența apei oxigenate (**US20160023927A1**). Dezavantajul primei metode constă în temperatura la care este tratat



curentul de H₂S (între 100-195 °C), respectiv a doua metodă necesită condensarea aburului și trecerea acestuia printr-o soluție de apă oxigenată.

US7909913B2 și US20100011955A1 descriu îndepărtarea hidrogenului sulfurat din procesele de fabricație a hidrogenului din gaz de sinteză utilizând materiale absorbante pe bază de silicagel pur sau în amestec cu dioxid de titan, cărbune/alumină active, rășini polimerice sau zeoliți. Costul ridicat de fabricație a unora dintre materiilor prime de înaltă puritate utilizate în aceste invenții impune înlocuirea acestora cu produse mult mai ieftine, printre care se situează și spumele poliuretanic.

Se cunoaște că hidrogenul sulfurat poate fi îndepărtat din atmosfera ambientală sau aerul respirabil prin utilizarea cărbunelui activ, însă procesul a necesitat o îmbunătățire prin utilizarea unui curent de amoniac cu care este amestecat fluxul de aer înaintea trecerii lui prin materialul filtrant (US4615714A). Dezavantajele procedurii constă în faptul că amoniacul este toxic, respectiv metoda este eficientă doar la anumite rapoarte între concentrația H₂S și concentrația amoniacului introdus (între 1:1 și 1:1,5).

Invenția prezintă următoarele avantaje în raport cu stadiul tehnicii:

1. Produsul absorbant este caracterizat printr-un conținut scăzut de substanțe chimice, ceea ce micșorează costul de fabricație și toxicitatea;
2. Produsul absorbant este caracterizat prin faptul că substanțele organice componente (atât spuma flexibilă, cu celule deschise, cât și microparticulele) sunt de același tip - poliuretani, biocompatibili cu organismul uman și biodegradabili;
3. Produsul absorbant este caracterizat prin aceea că amestecul încapsulat în interiorul microparticulelor polieter-uretanică îndeplinește un rol complex în captarea hidrogenului sulfurat prin reacții de precipitare, complexare și redox;
4. Utilizarea microparticulelor polieter-uretanică determină stabilizarea substanțelor anorganice în stare fin divizată evitând creșterea exagerată a cristalitelor, ceea ce contribuie la cinetica proceselor de reținere / conversie a hidrogenului sulfurat;
5. Utilizarea microparticulelor polieter-uretanică determină fixarea substanțelor anorganice în stare fin divizată, ceea ce contribuie la scăderea impactului materialului absorbant asupra mucoaselor și la posibilitatea utilizării acestuia pentru perioade îndelungate de timp;
6. Produsul are o toxicitate redusă, nepericuloasă;
7. Tehnica utilizată este nepoluantă și nu necesită un consum ridicat de energie.



Exemplu de realizare a invenției

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției:

Un amestec de substanțe active (oxid de zinc, sare disodică a acidului etilen-diamino-tetra-acetic și oxid feric amorf) în raport molar de 1 : 1 : 1,5 se dispersează cu ajutorul unui dispozitiv de omogenizare cu o turație de 400 rpm într-o fază apoasă (formată din 1,4-butan-diol, polietilen-glicol și apă distilată) astfel încât raportul de masă între amestecul de substanțe active și faza apoasă să fie de 1 : 7... 8. După dezaerarea fazei apoase, se injectează rapid faza organică, omogenizată separat în aceleași condiții și formată prin dispersarea de hexametilen-diizocianat în acetonă. Microparticulele polieter-uretanice precipită instantaneu, dar amestecul se păstrează în dispozitivul de omogenizare aflat în funcțiune pentru definitivarea creșterii lanțurilor macromoleculare, în absența utilizării unor catalizatori. În final, produsul spălat și uscat se fixează într-o spumă poliuretanică flexibilă cu densitatea de max. 30 kg/m³.

Fazele tehnologice parcurse pentru obținerea și caracterizarea produsului sunt următoarele:

Obținerea microparticulelor polieter-uretanice

Metoda de sinteză a microparticulelor este detaliată în Brevetul de invenție **RO128801** din 2017. Este un proces de poliadiție combinat cu o emulsionare interfazică între:

- o fază apoasă, care este un amestec format din 0,1... 0,2 mL 1,4-butan-diol și 1,3... 1,5 mL polietilen-glicol omogenizați în 20 mL apă distilată la 40 °C, la care se adaugă amestecul de substanțe active și 1,2... 1,8 mL Tween[®]20 ca emulsionant;

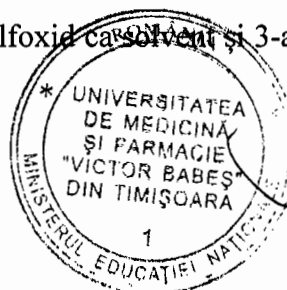
- o fază organică obținută prin omogenizarea a 1,1... 1,3 mL hexametilen-diizocianat în 20 mL acetonă la 40 °C.

Faza organică este injectată rapid în faza apoasă în raport volumetric de 1 : 1,2, iar omogenizarea suspensiei finale continuă timp de 4 ore la 600 rpm și 40 °C. Produsul se spală în mod repetat cu un amestec apă : acetonă (1 : 1 v/v), după care se usucă la temperatura de 60 °C pentru aprox. 12 ore.

Obținerea spumei poliuretanică flexibile

Pentru sinteza spumei flexibile, s-au utilizat următoarele materii prime:

(i) o componentă hidroxilică de tip polioli Elastoflex W 5516/115 formată dintr-un amestec de dioli (etilen-glicol și dietilen-glicol) ca extenderi de lanț, apă ca agent de expandare (prin formarea de dioxid de carbon), dimetil-sulfoxid ca solvent și 3-amino-propil-dimetil-amină ca reticulant;



- (ii) un catalizator: 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octan;
- (iii) o componentă izocianică de tip Iso 145/8 formată dintr-un prepolimer izocianic pe bază de 4,4'-metilen-difenil-diizocianat.

Operațiile care s-au succedat în cadrul procedurii de spumare au fost:

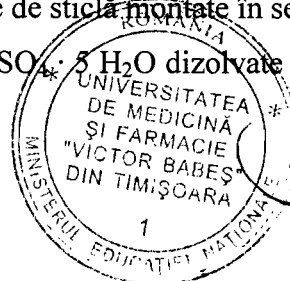
- pregătirea matriței: matrița cilindrică, metalică, a fost spălată cu dimetilformamidă, a fost ștearsă și demulată;
- condiționarea componentei hidroxilice: s-a făcut prin amestecarea polioliului cu microparticulele polieter-uretanice obținute anterior și cu catalizatorul în raport masic de 24 : 3,7 : 0,4, care s-au omogenizat timp de 15 minute la o turație de 300 rpm;
- omogenizarea precursorilor și turnarea în matriță: într-un vas de polietilenă au fost adăugate cantitatea necesară de componentă hidroxilică și necesarul corespunzător de componentă izocianică. Amestecul de reacție s-a omogenizat în vasul de polietilenă timp de aprox. 15 secunde, iar apoi s-a turnat în matrița metalică cantitatea necesară de spumă. După turnare s-a închis matrița etanș și a fost înclinată în poziția adecvată eliminării gazelor rezultate din reacție;
- maturarea poliuretanului: după turnare, amestecul de reacție a fost menținut în matriță timp de 60... 90 minute pentru definitivarea reacțiilor (timp de maturare), iar apoi, spuma poliuretanică obținută s-a depozitat cel puțin 24 ore înainte de efectuarea oricărei evaluări.

Au fost spumate epruvete cu formă cilindrică, cu diametrul exterior de 30 mm, diametrul interior de 12 mm, respectiv înălțimea de 35 mm.

Testarea produsului finit

Hidrogenul sulfurat a fost generat într-un vas de reacție de sticlă, cu capacitatea de 1 litru, prevăzut cu încălzire și agitare magnetică, în care s-au dizolvat 6,0 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ în 350 mL apă distilată la care s-au adăugat 50 mL HCl 1N. Vasul de reacție a fost conectat printr-un tub la o pompă de aspirație și s-a intercalat pe tub o carcasă în care s-au inserat epruvete pentru evaluarea eficienței produsul absorbant.

Eficiența produsului absorbant s-a determinat conform unei metode descrise în literatura de specialitate (M. Cotrău și M. Proca. „Toxicologie analitică”. Ed. Medicală, București, 1988) utilizând o pompă de aspirație cu debit reglabil, model Emimat OH-602 (Radelkis-Metrimpex, Ungaria). Un volum de 2 litri aer aspirat este trecut cu o viteză de 0,15 litri/minut printr-un sistem format din două absorbitoare de sticlă montate în serie, în care s-au utilizat câte 10 mL dintr-o soluție absorbantă (4,3 g $\text{CdSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dizolvate în 20 mL apă și



adăugate peste o soluție formată din 0,3 g NaOH dizolvate în 20 mL apă; se completează cu apă distilată la 1000 mL).

Câte 5 mL din conținutul fiecărui absorbitor se tratează ulterior cu câte 1 mL soluție clorhidrică de para-dimetil-fenilen-diamină (0,5 g para-dimetil-fenilen-diamină se dizolvă în 150 mL HCl conc. și se amestecă cu o soluție formată prin dizolvarea a 0,5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ în 50 mL apă distilată) și se lasă în repaus 30 minute, după care se măsoară extincția probelor la $\lambda = 650 \text{ nm}$ într-o cuvă cu grosimea de 1 cm; valorile extincțiilor se dublează deoarece s-a lucrat cu 1/2 din soluția absorbantă și se raportează la o curbă de etalonare trasată cu ajutorul unor soluții etalon (0,3-0,4 g sulfură de sodiu se dizolvă într-un litru de apă distilată și se diluează succesiv), care se tratează cu soluția clorhidrică de para-dimetil-fenilen-diamină și pentru care se măsoară extincția la aceeași lungime de undă și se exprimă ca funcție de concentrație. Concentrațiile găsite în fiecare absorbitor se adună pentru a calcula concentrația globală a hidrogenului sulfurat din aerul aspirat.



REVENDICĂRI

Titlul invenției: PRODUS ABSORBANT PENTRU HIDROGEN SULFURAT ȘI
PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA

1. Produs absorbant pentru hidrogen sulfurat **caracterizat prin aceea că** se prezintă sub formă de spumă poliuretanică flexibilă, cu celule deschise, cu densitatea de max. 30 kg/m³, care conține fixate în interior microparticule polieter-uretanice încărcate cu un amestec de substanțe active (oxid de zinc, sare disodică a acidului etilen-diamino-tetra-acetic și oxid feric amorf) în raport molar de 1 : 1 : 1,5, capabil să reducă de aproximativ patru ori concentrația hidrogenul sulfurat dintr-un curent de aer prin reacții de precipitare, complexare, redox.

2. Procedeu de obținere a produsului definit în revendicarea 1 **caracterizat prin aceea că** amestecul de substanțe active se suspendă în faza apoasă utilizată la sinteza microparticulelor polieter-uretanice, care se purifică și se usucă, fiind înglobate ulterior în componenta hidroxilică folosită ca materie primă în sinteza unei spume poliuretanică flexibile, utilizată ca produs absorbant pentru hidrogen sulfurat.

